

⑫ 公開特許公報(A) 平2-255771

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月16日

C 09 B 61/00
A 23 L 1/272A
7537-4H
8114-4B

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 天然物より脂溶性成分の抽出分離法とカロチノイドの安定抽出法

⑯ 特 願 平1-77014

⑰ 出 願 平1(1989)3月29日

⑱ 発 明 者 穴 戸 郁 郎 宮城県仙台市長町8丁目7番20号 宮城県工業技術センタ
ー内⑲ 発 明 者 菅 野 昭 宮城県仙台市長町8丁目7番20号 宮城県工業技術センタ
ー内⑳ 発 明 者 鈴 木 康 夫 宮城県仙台市長町8丁目7番20号 宮城県工業技術センタ
ー内

㉑ 出 願 人 宮 城 県 宮城県仙台市本町3丁目8番1号

㉒ 出 願 人 株式会社大晴設備工業 宮城県気仙沼市新浜2丁目6番14号

㉓ 代 理 人 弁理士 大津 洋夫

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

天然物より脂溶性成分の抽出分離法と
カロチノイドの安定抽出法

2. 特許請求の範囲

(1) 天然物より脂溶性成分を分離する際の抽出溶媒
にトリクロロモノフルオロメタンを用いることを特
徴とする天然物より脂溶性成分の抽出分離法。(2) えび、かに、オキアミ、イサザアミなどの甲殻
類からトリクロロモノフルオロメタンを溶媒として
目的成分溶解液を得た後、当該目的成分溶解液を蒸
留分離法により溶媒ガス成分相と、アスタキサンチ
ンを含むカロチノイドとを溶質成分相として分離
し、当該溶質成分相からアスタキサンチンを安定し
た状態で含むカロチノイドを抽出するようにしたこ
とを特徴とするカロチノイドの安定抽出法。(3) えび、かに、オキアミ、イサザアミなどの甲殻
類を粉砕したものを、暗所にトリクロロモノフルオロメタンの液体化したものに浸漬させ、アスタキ
サンチンを含むカロチノイドを溶解させた溶媒液(目
的成分溶解液)を得た後、当該目的成分溶解液を沸
点(23.8℃)以上に加熱して、溶媒ガス成分相と、
アスタキサンチンを含むカロチノイドを溶質成分相
とに蒸留分離し、当該溶質成分相をコロイド状
または粉末状のアスタキサンチンを安定した状態
で含むカロチノイドとして得るようにしたことを特
徴とするカロチノイドの安定抽出法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、天然物より脂溶性成分を安定した状態
で分離するための脂溶性成分の安定抽出法と、その
具体的応用例としてえび、かに、オキアミ、イサ
ザアミなどの甲殻類からアスタキサンチンを安定し
た状態で含むカロチノイドを安定した状態で抽出す
るための方法に関する。

〔従来技術〕

天然物より脂溶性成分を分離する方法の中で、現在、工業的に実施されているのは、主に抽出法、压榨法および溶剤抽出法の三法がある。中でも、原料を有機溶媒と接触させ、その脂溶性成分を拡散溶解させ、得た溶液（通常ミセルと称される）から溶媒を回収して脂溶性成分を得る溶剤抽出法は、油脂採取法の中でも最も有効なものとされている。通常工業的には、含油量の低い原料には直接、溶剤抽出法が用いられ、含油量の高い原料ではあらかじめ予備压榨した原料について更に溶剤抽出が行なわれており、後者は一般的に压榨法と呼ばれている。抽出用の溶剤としては、水、塩化メチレン、アルコール、ケトンなども用いられるが、圧倒的にノルマルヘキサン（以下 n -ヘキサンという。）が多用されている。またトリクロロエチレンが一時期いられた時代があったが、毒性の懸念から使用されなくなった。かわって低毒性、不燃性、安定性からトリクロロフルオロエタン（化学式 CCl_2F-CCl_2F 、一般名 $F-113$ ）が溶剤として検討されたが

{S. Temple: J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 32 (1976)}、これは $5\sim 70^{\circ}\text{C}$ での大豆油抽出試験において抽出力を n -ヘキサンと比較した結果、温度依存性が高いことが解り {S. Temple, et al.: J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 587 (1978)} 実用化のメリットが乏しいとされている。

抽出法としては、数基の抽出缶を組み合わせ、半連続的に向流抽出操作を行なう方法（バッテリー法と称されている。）と連続法の二種類が大規模に行なわれており、連続法では、気密の抽出塔の中で原料と有機溶剤を向流、あるいは併流させ両者を接触せしめることにより連続的に脂溶性成分を抽出するものである。

次に、天然物より脂溶性成分を安定した状態で分離することが実際に行なわれている事例として、甲殻類から不安定なカロチノイドであるアスタキサンチンを工業的に得る方法がある。アスタキサンチンは、えび、かに、オキアミ、イサザアミなどの甲殻

類に最も普通に見出されるカロチノイドの一つである。当該アスタキサンチンは、遊離の状態あるいはエステルとして存在するほか、蛋白質と結合して種々の色調を呈する色素蛋白質として存在する。アスタキサンチン自体は、アルカリ処理には不安定で容易に酸化されてアスタシンになるが、通常の 100°C で $20\sim 30$ 分間程度の加熱では変化せず、色素蛋白質を形成している相手方の蛋白質部分が変性するため、結合状態が変化して、アスタキサンチン本来の色調（赤色）が現われる。即ち、これらの色素蛋白質は、加熱、光有機溶媒の作用によって、分解して赤色に変化しやすいものである。

このような甲殻類からカロチノイドを抽出する方法としては、従来より溶媒として、ヘキサン、酢酸エチル、アセトンなどを用いる方法などが考えられている。これらのうち、 n -ヘキサン、アセトンは食品用抽出溶媒として許可され、一般には経済性から n -ヘキサンが多用されている。

Translation

「発明が解決しようとする問題点」

叙上のように、従来から広く用いられている n -ヘキサンに代表される液体溶剤による溶媒抽出は、とくに食品関係の抽出・分離に多用されているが、次に示す問題点がある。

- (A) 一般に溶解力が強すぎ、目的物以外の化学的構造の類似した不要成分まで抽出してしまい、後処理として、脱ガム、脱糖、脱色、脱臭等の精製工程が必要となる。
- (B) 溶媒の蒸留回収による所要エネルギーの増大や、目的物の熱劣化、さらに製品中の有害残留溶剤量の極低減化の問題がある。
- (C) 溶媒の粘度が比較的大きく、物質移動速度や原料への溶媒の浸透速度が遅いので、前処理や抽出装置に工夫を要する。
- (D) 抽出相の粘度が大きくなりやすく、抽残物とくに固粒粒子等の夾雑物が抽出物中に混入しやすい。

以上の問題点に対処するため、近年、超臨界流体を抽出溶媒とする数多くの実験的な研究がなされ、特許出願もされている。

(研究報告)

- ①「波および超臨界CO₂による天然物の抽出」
: Rajaraman, K., Narayanan, S., et al.: Indian Food Ind., 3, 48 (1984)
- ②「超臨界CO₂による抽出で得たトウモロコシ油の特性と処理」
: List, G. R., Friedrich, J. P., et al.: J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1849 (1984)
- ③「超臨界CO₂による植物油の抽出」
: 谷口正之、辻利史ら: 化学工学, 48, 862 (1984)
- ④「レモン油の超臨界CO₂抽出」
: Coppella, S., Barton, P.: Prepr. Pap. - Am. Chem.

Soc., Div. Fuel Chem., 30, 195 (1985)

(特許出願)

- ⑤「脂肪および油の脱臭法」
特開昭49-52806号
 - ⑥「植物材料から有効物質を単離する方法」
特開昭57-145195号
 - ⑦「種実からの油脂の抽出分離法」
特開昭60-127397号
 - ⑧「親油性食用色素の製造法」
特開昭60-176563号
 - ⑨「藻類からのカロチノイドを含む脂質の製造装置」
特開昭60-207567号
- しかしながら、当該超臨界流体を抽出溶媒とする方法は、高圧装置が必要になるばかりではなく、とくに二酸化炭素を溶媒とする場合、高い選択性は得られるものの溶解量(抽出量)は絶対的に不足し、実用化には困難を伴なわざるをえない欠点があった。

以上は、溶媒抽出法の共通した技術課題であり、本願発明は、先ず、第一にこのような技術課題を解決せんとすることを目的とする。

次に、具体的事例としての先に挙げた甲殻類から不安定なカロチノイドであるアスタキサンチンを安定に抽出しようとする場合について従来より、次のような具体的な技術課題が存在している。即ち、前述したように、n-ヘキサン等の有機溶媒を使用する場合には、前述の(A)～(D)の問題があり、従来甲殻類からアスタキサンチンを安定した状態で含むカロチノイドを得ることは、蛋白質の変性を伴うため、なかなか困難とされていた。このように、アスタキサンチンは、それが蛋白質と結合して、色素蛋白質として含有している場合には、錦鯉や、紅鮭、金魚などの赤色発色剤として飼料等に配合して用いることができるが、これが熱、光或はアルカリ処理により、酸化してアスタキシンに変性してしまった場合には、色素としての機能が失われ、これが吸収される魚などの生物の体内に沈着する効率が非常に悪いものとなる。

つまり、甲殻類から折角カロチノイドを抽出しても、色素蛋白質として有効な活性化状態に保持されたアスタキサンチン成分の含量が少なく、発色剤、着色剤としての品質向上が望まれているのである。

したがって、具体的事例としては、上記のような色素蛋白質として有効な活性化状態に保持されたアスタキサンチン成分を効率的に且つ容易に抽出することが本願発明の第2の目的である。

「問題を解決する手段」

本願発明者は、天然物より脂溶性成分を安定的に分離抽出する方法について研究するうち溶媒としてトリクロロモノフルオロメタン(化学式CCl₃、一般名F-11)の特性に着目し、これを利用して溶媒抽出を行なうことにより、上記技術課題を解決する手段の開発に成功したものである。

本願発明者が着目したトリクロロモノフルオロメタンは、従来から冷蔵庫、クーラーなどの冷凍として、あるいは殺虫剤や化粧品のエ어로ゾル用噴霧剤に広く用いられているが、抽出分離溶剤として使用

されたことはない。発明者は、当該トリクロモノフルオロメタンを、当該天然物からの脂溶性成分の抽出分離溶剤として用いた場合、次のような特徴を有することを見出した。

- ①高密度 (1.48/g at 25℃) のため穏やかな溶解力 (抽出力) を有する一方、特異な選択的溶解性がある。即ち、超臨界二酸化炭素が極性の高い化合物を溶解しないのと同様、トリクロモノフルオロメタンも選択的に無極性な脂溶性成分のみを抽出する性質を有しており、従来溶媒による抽出法の前記欠点(A)を本質的に改善しうる可能性がある。たとえば、極性の高い溶剤であるプロピレングリコールはトリクロロトリフルオロメタンに約1.3g/100g溶解 (at 25℃) するのに対して、トリクロロモノフルオロエタンには0.1g/100gしか溶解 (at 25℃) しない。
- ②従来の液体溶媒に比べ、粘度 (0.42cp, at 25℃) や、表面張力が小さい (19 dyne/cm at 25℃) ので、固体原料

中の細部まで速く浸透しやすく、抽出速度を速めることが可能である。その結果、抽出の前・後の処理工程の簡略化が可能となり、従来溶媒による抽出法の前記欠点(C)(D)を改善し得る。

- ③沸点がトリクロロトリフルオロメタン (47.6℃) よりもさらに低く (23.8℃)、操作温度が常温近辺であって、抽出の分解・変性温度以下であり、熱に対して敏感な物質を取り扱える。
- ④蒸発に要する潜熱が小さく (34.5 cal/g 沸点温度)、蒸気圧も大きい (1.08 kg/cm² at 25℃) ので、抽出操作後、溶媒が非常に容易であり、蒸発させるのに要するエネルギーも少なく済む。従来溶媒による抽出法の前記欠点(B)が改善される。
- ⑤安全性が高く、次のような前記欠点(B)の残留溶媒の心配が不要である。
- (イ) 不燃性: 全く燃焼性がなく、引火および爆発の危険がないだけでなく、アセトンやエタノール等の可燃性溶剤に添加すると、その混合割合に応じてそれらの引火点を高めたり、なくしてしま

う効果がある。

(ロ) 低毒性: 極めて毒性が小さく、人体への影響はほとんどない。米国の国定工業衛生協会 (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) による最大許容濃度もn-ヘキサンが100ppmであるのに対して、トリクロロモノフルオロメタンは最高クラスである1000ppm (空気中0.1%) としている。

(ハ) 安定性: 酸やアルカリ等では直接は反応せず、化学的に極めて安定であり、再生・繰返し使用に適している。

以上のようにトリクロロモノフルオロメタンは、抽出溶媒として、極めて優れた特性を発揮する物質であることが確認された。そこで、この物質を利用して、次のような天然物より脂溶性成分の抽出分離法とカロチノイドの安定抽出法を開発したものである。

特許を受けようとする第1発明は、天然物より脂

溶性成分を分離する際の抽出溶媒にトリクロロモノフルオロメタンを用いることを特徴とする天然物より脂溶性成分の抽出分離法である。この発明は、本願の基本となる特定発明で、トリクロロモノフルオロメタンを抽出溶媒とした点に特徴がある。従って、この抽出分離法はトリクロロモノフルオロメタンの有する上記の特性がそのまま特長となっている新規な抽出分離法である。

特許を受けようとする第2発明は、えび、かに、オキアミ、イサザアミなどの甲殻類からトリクロロモノフルオロメタンを溶媒として目的成分溶解液を得た後、当該目的成分溶解液を蒸留分離法により溶媒ガス成分相と、アスタキサンチンを含むカロチノイドとを溶質成分相として分離し、当該溶質成分相からアスタキサンチンを安定した状態で含むカロチノイドを抽出するようにしたことを特徴とするカロチノイドの安定抽出法である。この第2発明は、前記第1発明の原理を利用した具体的なカロチノイドの安定抽出法についての発明である。

本発明者は、前記のように、甲殻類から不安定な

カロチノイドを抽出する研究を進めるうち、トリクロモノフルオロメタンがカロチノイドを溶解する性質があることと、トリクロモノフルオロメタンの沸点が非常に低いこと、および安全性が高いことなどから、これを溶媒にして、蒸留分離を行えば、不安定なアスタキサンチンを変性させることなく多量に含んだ状態で、カロチノイドの抽出が可能に気がつき、本発明を完成したものである。

トリクロモノフルオロメタンは、前記のように、その沸点が23.8℃と非常に低く、この温度では蛋白質を変性しないし、アスタキサンチンを熱分解しない。このため、蒸留分離法によりカロチノイドを溶質物質として分離しても、当該カロチノイドの中には、アスタキサンチンが色素蛋白質の状態のまま多量に存在していることとなった。しかもこのトリクロモノフルオロメタンは人体に無害であるので、抽出したカロチノイドをたとえ食品用に使用しても安全である。また、トリクロモノフルオロメタンの水への難溶性により、フロンガスの回収精製も容易である。このため、トリクロモノフル

オロメタンは溶媒として繰り返し使用が可能となり経済的である。

特許を受けようとする第3発明は、えび、かに、オキアミ、イサザアミなどの甲殻類を粉砕したものを、暗所にてトリクロモノフルオロメタンの液体化したものに浸漬させ、アスタキサンチンを含むカロチノイドを溶解させた溶媒液(目的成分溶解液)を得た後、当該目的成分溶解液を沸点(23.8℃)以上に加熱して、溶媒ガス成分相と、アスタキサンチンを含むカロチノイドの溶質成分相とに蒸留分離し、当該溶質成分相をコロイド状又は粉末状のアスタキサンチンを安定した状態で含むカロチノイドとして得るようにしたことを特徴とするカロチノイドの安定抽出法である。つまりこの発明は、第2発明を更に具体化した実施態様の発明である。

「実施例」

本発明を図示した一般的な単蒸留を用いた。実施例に基づき詳細に説明すると、第1図は本願発明の抽出法に用いて最適な単蒸留分離装置である。当該

蒸留分離装置は分離装置部10と溶媒回収装置部20とが組合さった構成になっている。当該分離装置部10は、溶媒と溶質成分を分離する分離塔11と、その下部に加熱装置12を備えた目的成分溶解液から溶媒成分を気化させる気化部13と、該分離塔11の上部に設けた目的成分溶解液の供給部14とを設け、更に、その分離塔11の上部または中間部に設けた溶媒ガス相取り出し部17とからなる。前記溶媒ガス相取り出し部17は気化した溶媒ガス相の排出口15及びそれに連続して形成された排出口16とからなり、その先端には溶媒回収装置部20と連結されている。図示実施例における加熱装置12を備えた目的成分溶解液から溶媒成分を気化させる気化部13というのは、気化部13を分離塔11の下部に容器状に連続的に形成し、その周囲を溶媒の沸点より少し高い温度に温度調整された温水で加熱することができるようにした温水槽18を加熱装置12として備えた構成になっており、その気化部13の下部には溶質成分回収部19が形成されている。尚図中30は、前記温水槽18の中の水を

温めるためのヒータである。

また、溶媒回収装置20は前記溶媒ガス相取り出し部7の排出口6の先端に連結形成されたものであるが、これは、冷却装置21を備えた液化部22と、その下部に液化溶媒回収部23とを設けてなるものである。前記冷却装置21を備えた液化部22というのは、図示実施例の場合、冷水管24を循環式に連結構成し、その循環式冷水管24の途中に送水ポンプ25と冷却部26とを設けるとともに、その冷水管24の一部を筒状の液化部22内に挿入して熱交換部を構成している。尚、図中28は既存の冷却機である。

本発明は、例えば、上記のように構成された蒸留分離装置を利用し、抽出溶媒にトリクロモノフルオロメタンを用いて、天然物より脂溶性成分を抽出分離する方法と、それを具体化し、甲殻類からトリクロモノフルオロメタンを溶媒にして目的成分溶解液を得、これから更にアスタキサンチンを安定した状態で含むカロチノイドとして抽出するようにしたカロチノイドの安定抽出法である。

これを具体的に記載すると、えび、かに、オキアミ、イサザアミなどの甲殻類を粉砕したものを、暗室など光合成の起こりにくい暗所で、トリクロモノフルオロメタンの液体化したものに約一昼夜浸漬させ、目的成分であるアスタキサンチンを含むカロチノイドを溶解させた溶媒液（目的成分溶解液）を得る。次に、この目的成分溶解液を、前記、蒸留分離装置にかける。つまり、目的成分溶解液を供給部14に入れて、少しづつ分離塔11のなかに滴下し、気化部13内に溜るように供給する。当該気化部13内はトリクロモノフルオロメタンの沸点（23.8℃）以上の25℃から30℃の雰囲気に加温され、温度管理されている。そのため、目的成分溶解液は、過熱気化した溶媒ガス成分相と、アスタキサンチンを含むカロチノイドからなる溶質成分相とに蒸留分離する。

過熱気化した溶媒ガス成分相は溶媒ガス取出部17から排出管16を通して冷却装置21を備えた液化部22に導入され、ここで、沸点以下に冷却されて液化復元し、液化部22の下部に設けられた液

化溶媒回収部23に回収する。

一方、分離塔11および気化部13内で25℃から30℃の雰囲気に加温され溶媒成分が気化して分離した後、残った溶質成分相はそのまま気化部13の底部に溜り、下部の溶質成分回収部19より回収される。当該回収された溶質成分相は、有機溶媒によっても熱によっても変性されておらず、コロイド状或は粉末状のアスタキサンチンを安定した状態を含むカロチノイドとなっている。

<実施例1>

これは、トリクロモノフルオロメタンの溶媒としての特異な選択的溶解性について調べる目的の実験である。

冷風乾燥後、粉砕したえびから約10gをそれぞれトリクロモノフルオロメタン、アセトン、ジエチルエーテル、エクノールおよびローヘキサンを抽出溶媒としたソックスレー抽出に供した。

各30分、1時間、8時間抽出後に、それぞれの抽出率、抽出物の性状を比較した。その結果は、表1に示した。ただし、抽出率は（抽出物重量）／（冷

風乾燥後の原料重量）で表わし、抽出物の性状比較は目視によった。なお、抽出物についてはロータリーエバポレータにて各溶媒を分解・濃縮し、実施例2のサンプルに供した。表1にみられるように、他の溶媒に比べてトリクロモノフルオロメタンを抽出溶媒とした場合、抽出量が最も多く、短時間のうちに抽出率が恒常値に漸近することが認められる。しかるに、その色調は淡く、抽出の選択性が示唆される。これらの結果は、トリクロモノフルオロメタンが固体原料中の細部まで素早く浸透し、抽出速度を速めていることを示すとともに、溶解力が大きく、かつ特異な選択的溶解性があることを示している。

表1 抽出率と抽出物の性状

	30分	1時間	8時間
トリクロモノフルオロメタン	0.26	0.26	0.26 淡黄色
アセトン	0.19	0.21	0.26 淡黄色
ジエチルエーテル	0.19	0.24	0.24 淡黄色
エクノール	0.22	0.22	0.23 淡黄色
ローヘキサン	0.20	0.21	0.22 淡黄色

<実施例2>

トリクロロモノフルオロメタンの溶解の選択性を調べる目的で実験を行なった。実施例1において得られた各濃縮物のうち、トリクロロモノフルオロメタンおよびn-ヘキサンで抽出した試料を選び、試料中のβ-カロチンを定量し、元の原料である冷風乾燥後粉砕したエビ殻の値と比較した。

すなわち、石英砂1g、および無水Na₂SO₄とアルミナの等量混合物6gを混合し、乳鉢中で摩砕して作ったカラム(1.5cm)上に、秤量した原料約1gを加え、アセトン-石油エーテル(0.1%キノン含有)混液100mlを通し、以下常法によってβ-カロチンを定量した。結果を表2に示す。実施例1より、脂質の抽出に対しては、トリクロロモノフルオロメタンの方がn-ヘキサンより多い抽出量を示していたが、表2より、β-カロチンに対しては、n-ヘキサンの方が高い溶解性を示していることが認められ、当該トリクロロモノフルオロメタンと

n-ヘキサンとの差が明確に表われている。

表2：試料中のβ-カロチンの定量比較

	β-カロチン含量 (mg/kg)
トリクロロモノフルオロメタン	520.0
n-ヘキサン	910.0
原料 (粉砕エビ殻)	126.0

<実施例3>

脂質含量の多い植物試料の例として、ひまわりの種子、ごまの種子、槽の栗、大豆、あぶら菜の種子、クルミの栗およびとうもろこしの栗を選び、冷風乾燥後、粉砕し、試料約10gをそれぞれトリクロロモノフルオロメタン、アセトン、ジエチルエーテル、エタノール、およびn-ヘキサンを抽出溶媒としたソックスレー抽出(2時間)に供した。実施例1と同様、それぞれの抽出率、抽出物の性状を比較した。その結果は、表3に示した。ただし、抽出率は、(抽出物重量)/(冷風乾燥後の原料重量)で表わし、抽出物の性状比較は目視によった。なお、抽出物についてはロータリーエバポレータにて各溶媒を分離・濃縮した。表3から判ることは、本実施例では、トリクロロモノフルオロメタンで抽出した場合、ひまわりや槽やクルミからは抽出量が最も多く、また、大豆やあぶら菜種子からの抽出率は最も少なく、その差が他の溶媒に比べて大きい結果になっている。すなわち、当該溶媒は、粗原料に含まれる脂

質の中でも、脂質の性状(例えば固性等)により、溶解に対し特異な選択性を有していることが示唆される。

表3：溶媒による抽出率と抽出物の性状

	ひまわり の種子	ごま の種子	柿の実	大豆	あぶら桐 の種子	クミンの実 どうもう しの実
トリクロロモノ フルオロメタン	0.17 淡黄色透明 異質な弱臭	0.38 淡黄色透明 異質な弱臭	0.33 淡黄色透明 異質な弱臭	0.10 淡黄色透明 異質な弱臭	0.07 淡黄色透明 異質な弱臭	0.61 淡黄色透明 異質な弱臭
アセトン	0.11 黄色透明 異質な弱臭	0.35 淡黄色透明 異質な弱臭	0.27 淡黄色透明 異質な弱臭	0.15 黄色透明 異質な弱臭	0.10 黄色透明 異質な弱臭	0.50 黄色透明 異質な弱臭
エーテル	0.12 黄色透明 異質な弱臭	0.39 淡黄色透明 異質な弱臭	0.28 黄色透明 異質な弱臭	0.13 淡黄色透明 異質な弱臭	0.12 淡黄色透明 異質な弱臭	0.51 淡黄色透明 異質な弱臭
エタノール	0.15 淡黄色透明 異質な弱臭	0.43 淡黄色透明 異質な弱臭	0.29 淡黄色透明 異質な弱臭	0.16 黄色透明 異質な弱臭	0.13 黄色透明 異質な弱臭	0.62 黄色透明 異質な弱臭
n-ヘキサン	0.14 淡黄色透明 異質な弱臭	0.42 淡黄色透明 異質な弱臭	0.33 淡黄色透明 異質な弱臭	0.12 黄色透明 異質な弱臭	0.10 黄色透明 異質な弱臭	0.52 黄色透明 異質な弱臭

表4：溶媒における抽出率と抽出物の性状

	高麗人参	にんにく
トリクロロモノ フルオロメタン	0.06 無色透明 異質な弱臭	0.02 無色透明 異質な弱臭
アセトン	0.04 淡黄弱明 自然強臭	0.01 無色弱明 自然強臭
エーテル	0.06 無色透明 自然弱臭～ 異質な弱臭	0.02 無色透明 自然弱臭～ 異質な弱臭
エタノール	0.05 淡黄透明 自然強臭	0.03 黄色透明 自然強臭
n-ヘキサン	0.03 無色透明 異質な弱臭	0.02 無色透明 異質な弱臭

＜実施例4＞

冷風乾燥後、ドライアイスの存在下、磨砕した高麗人参とにんにく約10gをそれぞれトリクロロモノフルオロメタン、アセトン、ジエチルエーテル、エタノールおよびn-ヘキサンを抽出溶媒としたソックスレー抽出（2時間）に供した。実施例1と同様、それぞれの抽出率、抽出物の性状を比較した。抽出率は、（抽出物重量）／（冷風乾燥後の原料重量）で表わし、抽出物の性状比較は、目視および官能検査によった。なお、抽出物についてはロータリーエバポレータにて各溶媒を分離・濃縮した。表4にその結果を示すが、トリクロロモノフルオロメタンによる結果はジエチルエーテルを抽出溶媒とした場合と同様であった。

「効果」

本願第1の発明は、図上のように、天然物より脂溶性成分を分離する際の抽出溶媒にトリクロロモノフルオロメタンを用いることを特徴とする天然物より脂溶性成分の抽出分離法である。本発明は、トリクロロモノフルオロメタンを抽出溶媒として用いた点に本質があり、その性状がそのまま本発明の特性となっている。すなわち本発明にかかる抽出分離法は、

第1に、溶媒が無極性な脂溶性成分のみを選択的に抽出する性質を有しており、従来の他抽出溶媒による抽出法のように脱ガム、脱酸、脱色、脱臭等の精製工程を、後処理として行なう必要がない。

第2に、溶媒が固体原料中の細部まで速く浸透しやすく、抽出速度が速いので、抽出前・後の処理工程の簡略化が可能となり、抽出物における夾雑物の混入が従来の抽出法に比較して少なくなる。

第3に、溶媒の沸点が23.8℃と低く、操作

温度が常温近辺であることと、この操作温度が多くの有機物質の分解・変性温度以下であるため、熱に対して敏感な多くの物質を取り扱える点に特徴がある。

第4に、溶媒蒸発に要する潜熱が小さく、蒸気圧が大きいので、抽出操作後、溶媒が非常に容易であり、蒸発させるのに要するエネルギーも少なくて済む。

第5に、溶媒が不燃性、低毒性、化学的安定性を有するので、本抽出法は、その設備や工程においても、また製品においても安全性が高く、残留溶媒の心配が不要である。

次に、本願第2の発明は、甲殻類からトリクロロモノフルオロメタンを溶媒として目的成分溶解液を得た後、当該目的成分溶解液を蒸留分離法によりトリクロロモノフルオロメタン成分相とアスタキサンチンを含むカロチノイドを溶質成分相として分離し、アスタキサンチンを安定した状態を含むカロチノイドを抽出するようにしたことを特徴とするカロチノイドの安定抽出法である。

当該第2発明の場合も、沸点が低く、安全性があり、水などとの分離も容易な性状を持ったトリクロロモノフルオロメタンを溶媒として使用したことにより、有機溶媒や熱によって変性されやすいとされていたアスタキサンチンを、変性させることなくカロチノイドに含有させて抽出できる。すなわち、本発明によって、抽出されたカロチノイドは、従来の方法で抽出したカロチノイドに比較して、色素として有効な性状を保持したアスタキサンチンを多量に含有する高品質なものとなる。

従来は、溶媒として、食品用に許可されているノルマルヘキサンを使用するのが一般的であるが、ノルマルヘキサンの沸点が76℃なので、大気圧下では、アスタキサンチンを変性させることなく抽出させることは出来なかった。もし当該ノルマルヘキサンを溶媒として用いてカロチノイドを抽出せんとする場合には、人工的に圧力を下げて沸点を低くし、この減圧下で抽出作業をしなければならないため、設備費や経費が非常に多くな

り、しかも作業に危険が伴うので、工業生産手段としては不向きであった。これに比較して本発明の場合は、常温且つ大気圧の雰囲気中で、充分能率的に高品質な抽出ができるので、非常に経済性の良好な抽出法であるといえることができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明に係る溶媒抽出法に用いて最適な蒸留分離装置の一例を示す説明図である。

「主要な符号の説明」

- 10…分離装置部
- 11…分離塔
- 12…加熱装置
- 13…気化部
- 14…供給部
- 16…排出管
- 17…溶媒ガス相取出し部
- 19…溶質成分回収部
- 20…溶媒回収装置部

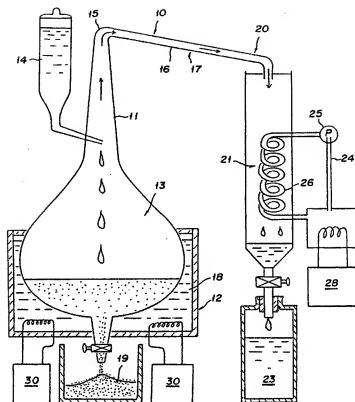
- 21…冷却装置
- 22…凝化部
- 23…凝化溶媒回収部

特許出願人 宮 城 県

他 1 名

代理人 非理士 大 津 洋 夫





第1頁の続き

- | | | |
|------|--------|--------------------------------|
| ②発明者 | 今野 正憲 | 宮城県仙台市長町8丁目7番20号 宮城県工業技術センター内 |
| ②発明者 | 佐藤 由希子 | 宮城県仙台市長町8丁目7番20号 宮城県工業技術センター内 |
| ②発明者 | 渡邊 海司 | 宮城県気仙沼市新浜町2丁目6番14号 株式会社大晴設備工業内 |
| ②発明者 | 畠山 正一郎 | 宮城県気仙沼市新浜町2丁目6番14号 株式会社大晴設備工業内 |

[Problems to be Solved by the Invention]

As described above, although widely used conventional solvent extraction with a liquid solvent as exemplified by n-hexane is often used for extraction and separation purposes particularly in the food-related industry, it involves the problems shown below.

(A) The solvent strength is generally too high and unwanted components structurally similar to a desired product are also extracted, so that additional purification steps such as degumming, deacidification, decoloring and/or deodorizing are required as post-treatment.

(B) Additional energy is required for distillation recovery of the solvent, the resulting product will receive thermal deterioration, and the content of harmful solvent remaining in the final product should be reduced to an extremely low level.

(C) Some contrivance is required for pre-treatment and to design an extraction system due to a relatively high solvent viscosity resulting in low mass transfer rates and slow solvent penetration into source materials.

(D) The extraction phase tends to be highly viscous and is likely to cause contamination of the extract with extraction residues, particularly contaminants such as solid particles.

To overcome the problems listed above, many experimental studies have been recently conducted to use a supercritical fluid as an extraction solvent, and patent applications have also been filed.

(Study Reports)

(1) "Natural product extraction with liquid and supercritical CO₂"

Rajarman, K., Narayanan, S., et al.: Indian Food Ind., 3, 48 (1984)

(2) "Properties and treatment of corn oil obtained by extraction with supercritical CO₂"

List, G. R., Friedrich, J. P., et al.: J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1849 (1984)

(3) "Vegetable oil extraction with supercritical CO₂"

Masayuki Taniguchi, Toshifumi Tsuji, et al.: Journal of Chemical Engineering of Japan, 48, 862 (1984)

(4) "Supercritical CO₂ extraction of lemon oil"

Coppella, S., Barton, P.: Prepr. Pap. -Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 30, 195 (1985)

(Patent Applications)

(a) "Method for deodorizing fats and oils"

JP S49-52806 A

(b) "Method for isolating active substances from plant materials"

JP S57-145195 A

(c) "Method for extracting and separating fats or oils from seeds and fruits"

JP S60-127397 A

(d) "Method for preparing hydrophobic edible dyes"

JP S60-176563 A

(e) "Apparatus for preparing carotenoid-containing lipids from algae"

JP S60-207567 A

However, such a method using a supercritical fluid as an extraction solvent has been disadvantageous in that it involves

difficulties in its practical use, not only because it requires high-pressure equipment, but also because it ensures high selectivity but provides absolutely insufficient dissolution (extraction) particularly when carbon dioxide is used as a solvent.